

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) **N° de publication :**
(A utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.103.359

(21) **N° d'enregistrement national :**
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.28172

(15) BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

(22) Date de dépôt 30 juillet 1971, à 17 h.
Date de la décision de délivrance..... 13 mars 1972.
Publication de la délivrance B.O.P.I. — «Listes» n. 14 du 7-4-1972.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) **C 07 d 99/00/C 09 k 3/00; D 06 I 3/00.**

(71) Déposant : Société dite : FARBENFABRIKEN BAYER AG., résidant en République
Fédérale d'Allemagne.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

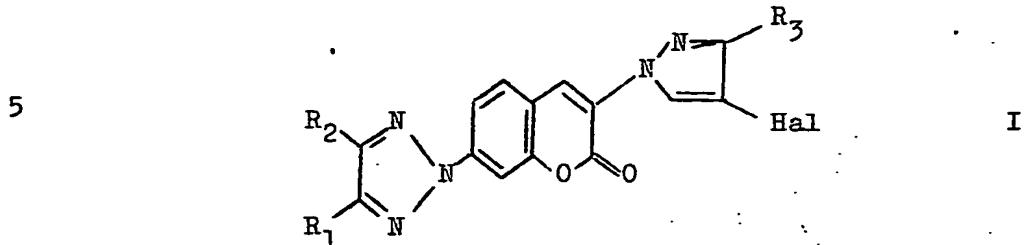
(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménié, Ingénieurs-Conseils, 55, rue d'Amsterdam, Paris (8).

(54) Procédé de préparation de nouveaux composés de coumarine utilisés comme agents
éclaircissants.

(72) Invention de :

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 30 juillet 1970, n. P 20 37 854.5 au nom de la demanderesse.*

La présente invention a pour objet des composés de coumarine de formule :



dans laquelle

10 R_1 et R_2 représentent de l'hydrogène, des groupes alcoyle, cycloalcoyle, aralcoyle, aryle, nitrile, carboxyle, ester d'acide carboxylique ou amide d'acide carboxylique, ou forment ensemble un système nucléaire non aromatique à 5 ou 6 chaînons,

15 R_3 représente de l'hydrogène ou des radicaux alcoyle ou aryle et

Hal représente du brome ou de préférence du chlore, de même que leur préparation et leur utilisation comme éclaircissants optiques.

20 Par les radicaux alcoyle R_1 , R_2 et R_3 , on entend des groupes alcoyle à chaîne droite ou ramifiée, saturés ou non saturés, ayant 1 à 4 atomes de carbone, qui peuvent être substitués par des substituants tels que des atomes d'halogène, par exemple du fluor, du chlore et du brome, des groupes hydroxyle, des groupes alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, des groupes alcoylcarbonyloxy ayant 1 à 4 atomes de carbone dans le radical alcoyle, des groupes acide carboxylique et des groupes alcoxycarbonyle ayant 1 à 4 atomes de carbone dans le radical alcoyle.

25 Des radicaux alcoyle R_1 à R_3 appropriés sont par exemple: méthyle, éthyle, β -hydroxyéthyle, β -acétoxyéthyle, β -chloréthyle, carboxyéthyle, carboéthoxyéthyle, éthoxyéthyle, n- et isopropyle, n-, iso- et t-butyle, isobutényle, pentyle, hexyle, octyle, iso-octyle, nonyle, décyle et dodécyle.

30 Par radicaux aryle R_1 à R_3 on entend spécialement les radicaux phényle, lesquels peuvent porter un ou plusieurs substituants, par exemple du fluor, du chlore, du brome, des groupes nitrile, alcoyle et alcoxy ayant 1 à 4 atomes de carbone, le grou-

pe carboxyle, des groupes alcoxycarbonyle ayant 2 à 5 atomes de carbone, des groupes alcoylsulfonyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, des radicaux phényle, des groupes acide sulfonique (y compris leurs sels), des groupes sulfonamide qui sont éventuellement substitués par des radicaux alcoyle inférieurs, et des groupes ester d'acide sulfonique.

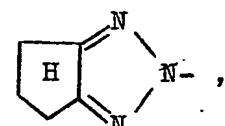
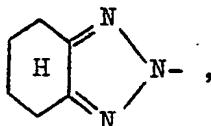
Des exemples de ces radicaux sont les suivants : les radicaux phényle, o-, m- et p-fluorophényle, o-, m- et p-chlorophényle, o-, m- et p-bromophényle, o-, m- et p-éthoxycarbonylphényle, m- et p-méthane-sulfonylphényle, m- et p-éthane-sulfonylphényle, p-benzylphényle, p-benzylloxyphényle et p-biphényle.

Des restes cycloalcoyle R_1 et R_2 appropriés sont spécialement les radicaux cyclopentyle et cyclohexyle.

Des radicaux aralcoyle R_1 et R_2 appropriés sont surtout les radicaux benzyle, p-chlorobenzyle, β -phénylethyle et styrule.

Des systèmes nucléaires non aromatiques fusionnés au noyau triazol que R_1 et R_2 ensemble avec les deux atomes de carbone du noyau triazol peuvent en outre symboliser sont spécialement les noyaux cyclopentane et cyclohexane qui, de leur côté, peuvent être fusionnés à un noyau benzénique. Comme exemples de ces systèmes fusionnés on peut signaler les suivants :

25



30

Des groupes ester d'acide carboxylique R_1 et R_2 appropriés sont spécialement les groupes alcoxycarbonyle ayant 1 à 4 atomes de carbone dans le groupe alcoxy, comme les radicaux méthoxycarbonyle ou butoxycarbonyle.

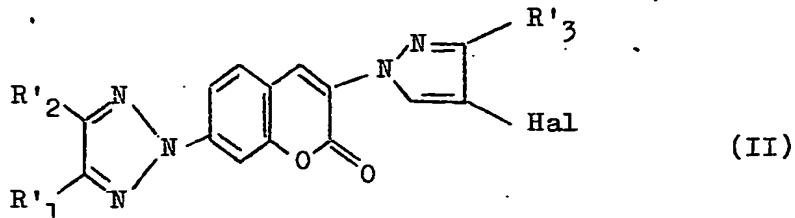
35

Des groupes amide d'acide carboxylique R_1 et R_2 appropriés sont les groupes amide d'acide carboxylique qui sont éventuellement mono- ou disubstitués par des radicaux alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone. Les groupes $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHCH}_3$, $-\text{CONHC}_4\text{H}_9$,

$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ et $-\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ peuvent être mentionnés comme exemples.

Des composés de coumarine particulièrement préférés dans le cadre de la formule I sont les composés de formule :

5



dans laquelle

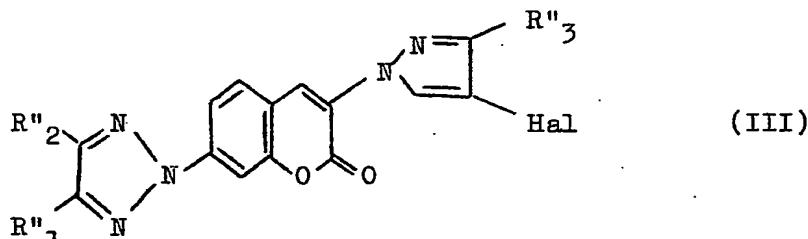
10 R'_1 , R'_2 et R'_3 représentent de l'hydrogène, des radicaux alcoyle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, des radicaux hydroxy, alcoxy, alcoylcarbonyloxy, carboxyle ou alcoxycarbonyle, ou des radicaux phényle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, des restes nitrile, alcoyle, alcoxy, carboxyle, alcoxycarbonyle, alcoylsulfonyle, phényle, acide sulfonique, sulfonamide qui est éventuellement substitué par des radicaux alcoyle, ou des groupes ester d'acide sulfonique;

15 R'_1 et R'_2 en outre représentent des radicaux cyclohexyle, benzyle ou phényléthyle ou forment les chaînons restants d'un radical cyclohexyle ou cyclopentyle fusionné, où les radicaux alcoyle et les radicaux alcoxy contiennent de préférence 1 à 4 atomes de carbone, et

20 Hal a la signification mentionnée plus haut.

Des éclaircissants appropriés dans le cadre de la formule I sont en outre les composés de formule :

30



35

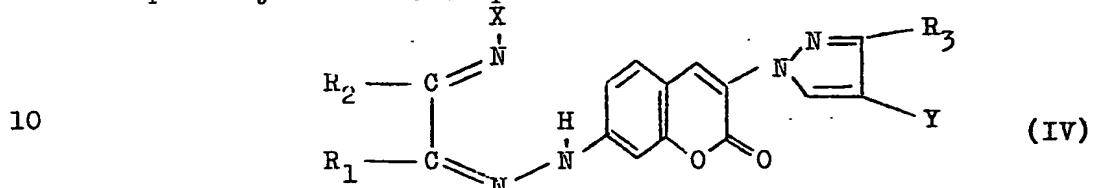
dans laquelle

R''_2 représente un groupe nitrile, carboxyle, ester d'acide carboxylique ou carbonamide,

R''_1 et R''_3 ont la même signification que R'_1 et R'_3 , et

5 Hal représente du brome ou de préférence du chlore.

Les nouveaux éclaircissants de formule I sont obtenus lorsqu'on cyclise des composés de coumarine de formule :



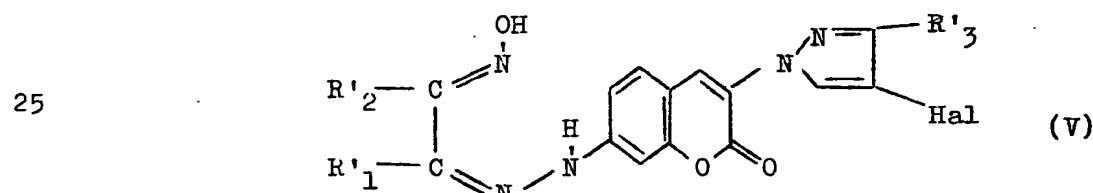
dans laquelle

R'_1 , R'_2 et R'_3 ont la signification donnée plus haut,

X représente de l'hydrogène ou un hydroxyle et

15 Y représente du chlore, du brome ou de l'hydrogène, avec élimination de HX , par traitement avec des agents déshydrogénants ou des agents déshydratants à des températures élevées - le cas échéant dans un solvant inerte - et sont par la suite chlorés ou bromés au cas où Y représente de l'hydrogène.

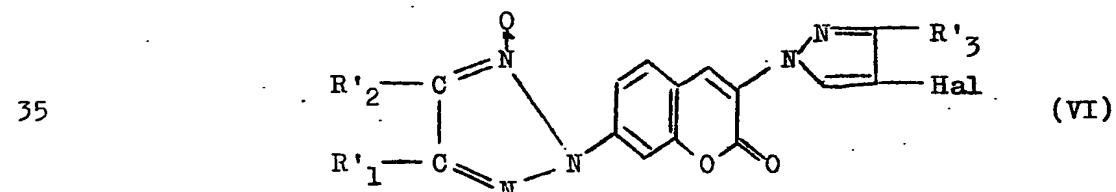
20 Les composés de coumarine qui possèdent la formule II dans le cadre des composés de formule I sont obtenus avantageusement par triazolation de composés de formule :



dans laquelle

R'_1 , R'_2 , R'_3 et Hal ont la signification donnée plus haut,

30 soit directement par traitement avec des agents déshydratants ou par l'action d'agents déshydrogénants, pour obtenir d'abord les triazol-N-oxides correspondants de formule :



dans laquelle

R'₁, R'₂, R'₃ et Hal ont la signification donnée plus haut, puis réduction ultérieure de ceux-ci.

La déshydratation des composés de coumarine IV ou V a lieu de manière connue en soi, par chauffage avec des agents qui éliminent de l'eau, comme les anhydrides et les halogénures d'acides.

Comme exemples de ceux-ci on peut mentionner : anhydride acétique, anhydride propionique, chlorure d'acétyle, chlorure de thionyle, chlorure de sulfuryle et pentoxyde de phosphore, parmi lesquels l'anhydride acétique est considéré comme convenant particulièrement bien; il est employé soit en grand excès ou conjointement avec des solvants.

Des solvants appropriés sont le diméthylsulfoxyde, la diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, la tétraméthylurée, l'o-dichlorobenzène, etc. Dans la plupart des cas il convient d'ajouter des bases comme l'acétate de lithium, l'acétate de sodium ou l'acétate de potassium, la triméthylamine, la triéthylamine, la diméthylbenzylamine, la pyridine ou les homologues supérieurs de la pyridine.

Les températures auxquelles la déshydratation est effectuée peuvent varier dans un intervalle important. En général des températures entre 40 et 160°C, de préférence entre 60 et 140°C, sont utilisées.

La cyclisation des composés V pour obtenir les triazol-N-oxydes de formule VI en présence d'agents déshydrogénants est effectuée avantageusement dans des solvants qui sont inertes dans les conditions de réaction utilisées et envers les agents oxydants particuliers choisis comme par exemple la pyridine, les bases pyridiques supérieures, la diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, l'acide acétique et leurs mélanges avec l'eau.

Des agents déshydrogénants appropriés sont, entre autres, l'oxyde mercurique, les sels cuivriques comme l'acétate de cuivre et le sulfate de cuivre, les sels cuivriques complexes, le dioxyde de plomb, le tétracétate de plomb, le bichromate de sodium et le bichromate de potassium, le fericyanure de potassium, l'eau oxy-

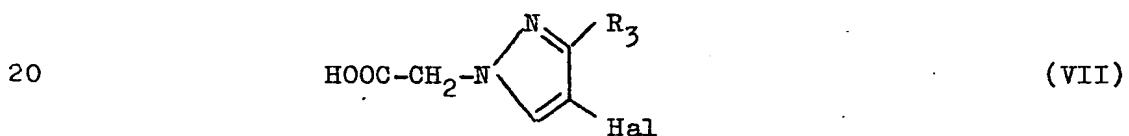
génée, l'acide peracétique et le peroxydisulfate de potassium.

Une forme de réalisation préférée industriellement consiste en la déshydrogénération de composés de formule V dans de la pyridine ou des bases pyridiques techniques, avec des sels cuivriques comme l'acétate de cuivre ou le sulfate de cuivre, que l'on peut utiliser sous la forme solide ou de solution aqueuse; il peut être approprié d'injecter de l'air.

Cette cyclisation oxydante est en général effectuée à des températures d'environ 0 à 100°C, de préférence de 20 à 80°C.

La réduction ultérieure des triazol-N-oxydes VI peut par exemple être effectuée avec de la poudre de zinc ou de l'amalgame de zinc dans une solution ou suspension contenant de l'acide acétique ou un acide minéral, ou avec des granules d'étain ou du chlorure stanneux dans des acides minéraux.

Les coumarines de formule (V) requises comme substances de départ peuvent être préparées de manière connue en soi en condensant la 4-acétamino-2-hydroxybenzaldéhyde ou son anile avec des acides pyrazolylacétiques de formule



dans laquelle

R₃ et Hal ont la signification donnée plus haut, pour obtenir des 7-acétamino-3-chloro-pyrazolyl-(1)-coumarines, en hydrolysant ensuite le groupe acétamino en groupe amino, en convertissant les 7-aminocoumarines obtenues par diazotation et réduction ultérieure en les 7-hydrazinocoumarines correspondantes et finalement en les condensant, également de manière connue en soi, avec des α -oximinocétones de formule :



pour obtenir les oximinohydrazones de formule V.

Les acides pyrazolylacétiques sont en partie connus. On les obtient de manière connue en soi (voir le brevet français No. 70.30780) par chloration ou bromation des acides pyrazolylacétiques correspondants exempts d'halogène.

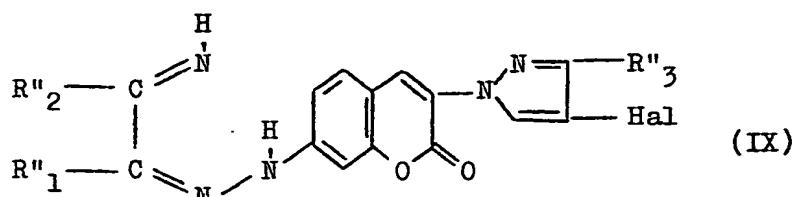
Des acides pyrazolylacétiques appropriés. (VII) sont par exemple : acide 4-chloropyrazolyl-(1)-acétique, acide 3-méthyl-4-chloropyrazolyl-(1)-acétique, acide 3-phényl-4-chloropyrazolyl-(1)-acétique, acide 3-p-tolyl-4-chloropyrazolyl-(1)-acétique, 5 acide 3-p-anisyl-4-chloropyrazolyl-(1)-acétique, acide 3-p-chlorophényl-4-chloropyrazolyl-(1)-acétique, acide 3-éthyl-4-chloropyrazolyl-(1)-acétique, acide 3-propyl-4-chloropyrazolyl-(1)-acétique et acide 4-bromopyrazolyl-(1)-acétique.

Des composés (VIII) appropriés sont entre autres :

10 oximinoacétone, diacétylmonoxime, 1-oximino-butanone-(2), 2-oximino-1-phényl-butanone-(3), 1,3-diphényl-1-oximino-propanone-(2), oximinobenzyl-cyclohexyl-cétone, 1-oximino-4-phényl-butène-(3)-one-(2), 2-oximino-pantanone-(2), 3-oximino-4-méthyl-pantanone-(2), 1-oximino-4-méthylpentène-(3)-one-(2), 3-oximino-pentanol-(5)-one-(3), 3-oximino-hexanone-(2), 2-oximino-5-méthyl-hexanone-(3), 15 2-oximino-heptanone-(3), 3-oximino-heptanone-(4), 3-oximino-octanone-(2), 4-oximino-nonanone-(5), 3-oximino-5-éthyl-nonanone-(2), 9-oximino-nonadécane-(10), oximinoacétophénone, p-fluoro-, p-chloro- et p-bromo-oximinoacétophénone, p-méthyl- et p-méthoxy- 20 oximinoacétophénone, 2,4- et 3,4-diméthyl-oximinoacétophénone, oximinopropiophénone, p-fluoro-, p-chloro- et p-bromo-oximinopropiophénone, p-méthyl-, p-benzyl-, p-diméthylbenzyl-, p-éthyl-, p-isopropyl-, p-t-butyle et p-phényl-oximinopropiophénone, p-méthoxy- et p-éthoxy-oximinopropiophénone, p-benzylxy-oximino- 25 propiophénone, 2,5-diméthyl-oximinopropiophénone, 2-oximino-1,3-diphénylpropanone-(1), 1-oximino-1-phénylacétone, 1-oximino-1-o-, -m- et -p-tolylacétone, 1-oximino-1-o-, -m- et -p-anisylacétone, 1-oximino-1-o-, -m- et -p-chlorophénylacétone, 1-oximino-1-m- et -p-cyanophényl-acétone, 1-oximino-1-m- et -p-carbéthoxyphényl-acétone, 30 1-oximino-1-m- et p-méthane-sulfonylphényl-acétone, 1-oximino-1,3-diphényl-acétone, oximinobutyro-phénone, γ -benzoyl- γ -oximino-butyrate de méthyle et d'éthyle, oximinovalérophénone, oximino-1- et -2-propionaphthone, benzilmonoxime, tolilmoxime, anisilmoxime, oximinocyclopentanone, oximinocyclohexanone, 35 2-oximino-indanone-(1) et 2-oximino-tétralone-(1).

Les composés de coumarine qui répondent à la formule III sont avantageusement préparés par triazolation de composés de formule :

5



dans laquelle

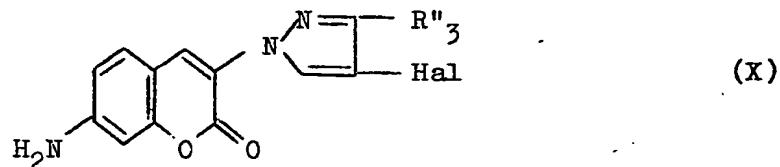
R''_1 , R''_2 , R''_3 et Hal ont la signification mentionnée plus haut, par traitement avec des agents déshydrogénants.

Une forme de réalisation préférée de cette déshydrogéné-
10 nation est caractérisée en ce que les composés IX sont d'abord convertis en complexes de cuivre à l'aide de sels cuivriques et qu'ils sont convertis en composés correspondants de 7-triazolyl-
coumarine par chauffage en présence d'un excès de solution de sel complexe cuivrique.

15 En outre, le tétracétate de plomb convient par exemple pour l'emploi comme agent déshydrogénant.

Les composés de coumarine de formule IX requis comme composés de départ sont par exemple obtenus en diazotant des dérivés de 7-aminocoumarine de formule :

20



dans laquelle

25 R''_3 et Hal ont la signification donnée plus haut, et en copulant les produits avec des énamines de formule :

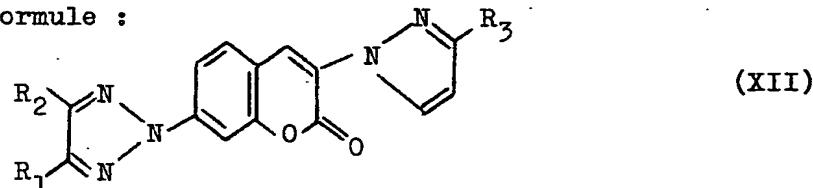


dans laquelle

30 R_1 et R_2 ont la signification donnée plus haut.

L'halogénéation ultérieure du noyau pyrazol des composés de pyrazolylcoumarine - obtenus par cyclisation des composés IV ($Y = H$) - de formule :

35



dans laquelle

R_1 , R_2 et R_3 ont la signification indiquée précédemment, peut être effectuée suivant des méthodes connues en soi, par exemple avec du chlore ou du brome élémentaire dans de l'acide 5 acétique glacial, avec de l'hypochlorite ou hypobromite dans de l'acide acétique glacial ou avec du chlorure de sulfuryle ou du pentachlorure de phosphore dans des solvants non polaires, spécialement dans un hydrocarbure chloré comme le dichloréthane, le trichloréthane et le tétrachloréthane, et le monochlorobenzène, 10 le dichlorobenzène et le trichlorobenzène et leurs mélanges.

Les substituants des nouveaux composés de coumarine de formules I à III, obtenus suivant l'un des procédés mentionnés plus haut, peuvent évidemment, après la synthèse complète, être supplémentairement convertis de manière connue en soi.

15 Ainsi, par exemple, on peut introduire des groupes acide sulfonique dans les radicaux R_1 à R_3 par sulfonation ultérieure, ou bien on peut convertir les groupes acide sulfonique présents de manière connue en groupes sulfonamide ou ester d'acide sulfonique.

20 De plus, par exemple, on peut convertir les groupes nitrile en groupes carboxyle, carbonamide ou ester d'acide carboxylique, tandis que les groupes carboxyle peuvent être estérifiés ou amidés.

Les nouveaux composés de coumarine de formule (I) sont 25 des agents éclaircissants de valeur. Ils conviennent pour éclaircir une grande diversité de matières, spécialement pour éclaircir les fibres, filaments, tissus tissés, tissus tricotés et pellicules d'origine synthétique, surtout pour éclaircir des matières constituées en polyesters, polyuréthanes, polycarbonates, chlorure de 30 polyvinyle et polyamides, ainsi que pour éclaircir des vernis fabriqués à partir d'esters cellulosiques et de nitrocellulose. Les composés (I) contenant des groupes acide sulfonique conviennent en outre pour éclaircir les matières naturelles comme la laine, la soie et la cellulose, ainsi que la cellulose régénérée et les 35 acétates de cellulose. On peut les utiliser de la manière courante, par exemple sous la forme de dispersions ou solutions aqueuses ou sous la forme de solutions dans des solvants inertes; si on le

désire on peut aussi les utiliser en combinaison avec des détergents ou les ajouter à des compositions de coulée qui sont utilisées pour la fabrication de pellicules ou de filaments. A cause de leur stabilité élevée, ils peuvent par exemple aussi être déjà ajoutés 5 aux polyesters au cours de leur préparation à partir de leurs constituants; on peut les ajouter aux polycondensats après la précondensation ou pendant la polycondensation. Les quantités de pyrazolyl-triazolyl-coumarines requises dans chaque cas peuvent être aisément établies par des essais préliminaires; en général 10 des quantités de 0,01 à 1% par rapport au poids de la matière à traiter suffisent. Les pyrazolyl-triazolyl-coumarines de formule I sont des éclaircissants à rendement très élevé; les effets éclaircissants atteints sont très solides à la lumière et ils montrent en général une excellente solidité au lavage.

15 Les composés de coumarine de formule générale I qui contiennent un ou plusieurs radicaux alcoyle ayant 4 à 12 atomes de carbone conviennent dans de nombreux cas pour éclaircir optimalement les matières fibreuses synthétiques à partir de solvants organiques. Le procédé est caractérisé en ce que les matières fibreuses sont imprégnées avec des liqueurs de teinture qui contiennent ces éclaircissants et elles sont ensuite soumises à un traitement thermique.

Comparativement aux 3-pyrazolyl-7-benzo- et -naphto-triazolyl-coumarines décrites dans le brevet belge N°681.962, les 25 nouveaux dérivés de coumarine de formule (I), substitués par des radicaux triazolyl-(2) monocycliques, montrent une affinité considérablement améliorées pour les matières en polyesters; comparativement aux 3-aryl-7-triazolyl-(2)-coumarines décrites dans le brevet belge N°695.656 et aussi comparativement aux composés de coumarine décrits dans le premier brevet belge cité, les chloropyrazolyl-triazolyl-(2)-coumarines de formule (I) se distinguent par des effets éclaircissants plus puissants, plus lumineux et plus brillants dans la thermosolisation des matières en polyesters.

Comparativement aux pyrazolyl-v-triazolylcoumarines du 35 brevet belge N°726.619, qui ont la structure la plus rapprochée, les présents composés de formule (I) se distinguent par une résistance meilleure au chlore et au chlorite.

Exemple 1

Préparation de la 3-4-chloropyrazolyl-(1)7-7-4-phényl-5-
méthyl-v-triazolyl-(2)7-coumarine (1 h).

On agite 1,14 kg d'acide pyrazolyl-(1)-acétique avec
5 6 litres d'acide chlorhydrique concentré. On ajoute goutte à goutte une solution de 324 g de chlorate de sodium dans 1,35 kg d'eau à 30°C sous la surface et on agite ensuite le mélange pendant 30 minutes de plus. On dilue le mélange à 18 litres avec de la glace et on filtre la matière qui se sépare. Après lavage du gâteau de
10 filtration jusqu'à neutralité et séchage à 120°C, on obtient 1,068 kg d'acide 4-chloro-pyrazolyl-(1)-acétique fondant à 160°C.

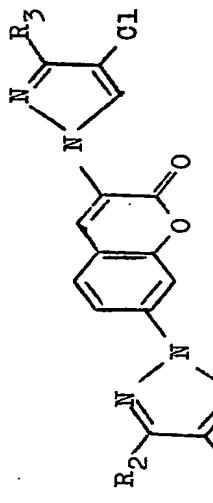
On chauffe à 145°C pendant 15 heures 2,04 kg d'anhydride acétique, 1,016 kg de 4-acétylamino-salicylidène-aniline, 0,41 kg d'acétate de sodium anhydre et 0,803 kg d'acide 4-chloro-pyrazolyl-(1)-acétique. On laisse la température du mélange descendre à 90°C, on ajoute 4 kg de glace à la masse fondue et l'on filtre la 7-acétylamino-3-4-chloro-pyrazolyl-(1)7-coumarine qui s'est séparée après refroidissement à 20°C. On lave le gâteau de filtration avec 4 kg d'acétone. Après séchage on obtient 0,847 kg de
20 7-acétylamino-3-4-chloro-pyrazolyl-(1)7-coumarine sous forme de petits cristaux brunâtres fondant à 288-290°C.

On agite 92 g de 7-acétylamino-3-4-chloro-pyrazolyl-(1)7-coumarine dans 180 cm³ d'acide sulfurique à 78% de concentration pendant 1 heure à 100°C. On refroidit ensuite le mélange à 20°C, on ajoute 600 cm³ d'acide acétique glacial et l'on diazote la substance à +16°C avec une solution de 21 g de nitrite de sodium dans 100 cm³ d'eau. Après 3 heures on refroidit la solution du sel de diazonium à 0°C et l'on ajoute une solution de 136 g de chlorure stannieux dans 300 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.
30 Après une heure on filtre la matière jaune qui s'est séparée et on la met en suspension dans 2 litres d'eau, puis on rend la solution ammoniacale. Après filtration, lavage à l'eau et séchage, on obtient 93 g de 7-hydrazino-3-4-chloropyrazolyl-(1)7-coumarine fondant à 209°C (décomposition).

35 On agite 93 g de 7-hydrazino-3-4-chloropyrazolyl-(1)7-coumarine pendant 12 heures à 95°C avec 60 g d'oximinopropiophénone et 10 cm³ d'acide acétique à 50% dans 220 cm³ de méthylglycol.

On filtre les cristaux bronzés qui se sont séparés après refroidissement à 5°C, on les lave avec 200 cm³ de méthanol et on les sèche. On obtient 133 g d'oximinopropiophénone-3-(4-chloropyrazolyl)-coumarinyl-(7)7-hydrazone sous forme de cristaux bronzés
5 à jaunes fondant à 274-275°C (décomposition). On traite goutte à goutte 133 g d'oximinopropiophénone-3-(4-chloropyrazolyl)-coumarinyl-(7)7-hydrazone dans 230 cm³ de pyridine avec 40 g d'anhydride acétique tout en agitant et en maintenant la température à 85-90°C. Après agitation pendant 3 heures à 85-95°C, on refroidit
10 le mélange de réaction pâteux à 10°C et on filtre les cristaux clairs qui se sont séparés. On les rince avec 100 cm³ de méthanol, puis avec 0,5 litre d'acide chlorhydrique chaud à 87° et finalement avec 1 litre d'eau. Après séchage on obtient 125 g d'une poudre de cristaux gris clair que l'on purifie en les faisant bouillir avec
15 95 g de terre à foulon dans 1,2 litres de chlorobenzène pendant 1 heure. Finalement on clarifie la solution chlorobenzénique en la faisant passer à travers un filtre à pression préchauffé, on refroidit le filtrat à environ 0°C et après repos durant plusieurs heures on filtre les cristaux qui se sont déposés, on les lave
20 avec 200 cm³ de méthanol et on les sèche. On obtient 113 g de 3-4-chloro-pyrazolyl-(1)7-7-4-phényl-5-méthyl-v-triazolyl-(2)7-coumarine sous forme de cristaux jaune clair à reflets verdâtres, qui donnent une solution incolore dans la diméthylformamide; cette solution a une fluorescence bleu violacé intense par
25 irradiation avec de la lumière ultraviolette de 350 m/u.

Les composés de formule (I) a - t dont la liste est donnée au tableau ci-dessous sont préparés de manière analogue à partir de 7-hydrazino-3-chloropyrazolyl-coumarine et des α -oximinocétones correspondantes; les composés u et v sont préparés en
30 partant de 7-hydrazino-3-(3-méthyl- ou -phényl-4-chloro-pyrazolyl-(1)7-coumarine et des oximinocétones citées.



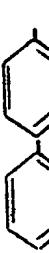
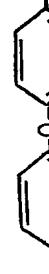
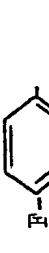
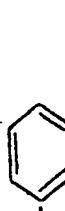
N°	R ₁	R ₂	R ₃	α-oximinocétone	couleur de la fluorescence dans la DMF (350 m/μ)	
					oximinoacétone	forte fluorescence bleu rougeâtre
1a	H	CH ₃	H	oximinoacétone		"
1b	C ₂ H ₅	CH ₃	H	2-oximinopentanone-(3)		"
1c	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	H	3-oximinohéptanone-(4)		"
1d	CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	H	2-méthyl-3-oximino- pentanone-(4)		"
1e	CH ₃	n-C ₁₀ H ₂₁	H	3'-oximinotridécanone-(2)		"
1f	CH ₃	-CH ₂ - 	H	2-oximino-1-phénylbutanone- (3)	forte fluorescence bleue un peu rougeâtre	"
1g			H	oximinoacétophénone		"
1h			CH ₃	H	oximinopropiophénone	"

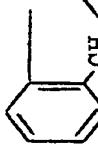
71
28172

2103359

- 14 -

N°	R ₁	R ₂	R ₃	α-oximinocétone	couleur de la fluorescence dans la DMF (350 m ^u)
1i	CH ₃	-	H	1-oximino-1-phényl-acétone	forte fluorescence bleue un peu rougeâtre
1k	CH ₃	-	H	4-chloro-oximino-propiophénone	"
1l	CH ₃	-	H	1-m-cyanophényl-1-oximino-acétone	"
1m		-	CN		
1n	(CH ₃) ₃ C-	H	H	oximino-benzalacétone	"
1o	CH ₃ O-	CH ₃	H	oximinométhyl-tert.-butylcétone	forte fluorescence bleu rougeâtre
1p		CH ₃	H	p-méthoxy-oximino-propiophénone	fluorescence bleue
1q	CH ₃	CH ₃	H	p-benzyl oxy-oximino-propiophénone	fluorescence bleue
					forte fluorescence bleu rougeâtre

N°	R ₁	R ₂	R ₃	couleur de la fluorescence dans la DMF (350 m ^u)		
				α -oximinocétone		
1r	(CH ₃) ₃ C-		CH ₃	H	4-tert.-butyl-oximino- propiophénone	
1s		CH ₃	H	4-phényl-oximino- propiophénone	forte fluorescence bleue	
1t		CH ₃	H	4-phénoxy-oximino- propiophénone	forte fluorescence bleue	
1u	CH ₃		CH ₃	H	1-p-tolyl-1-oximino- acétone	forte fluorescence bleue un peu rougeâtre
1v		H	H	4-fluoro-oximino- acétophénone	"	
1w		H	H	1-oximino-1,3-diphényl- acétone ou 2-oximino-1,3- diphénylpropanone-(1)	forte fluorescence bleue	
1x		H	H	benzilmonoxime	"	
1y		C ₃ H ₇	H	oximinovalérophénone	forte fluorescence bleue un peu rougeâtre	

N°	R ₁	R ₂	R ₃	α-oximinocétone	couleur de la fluorescence dans la DMF (350 m.u.)
1z			H	oximinobenzyl- cyclohexylcétone	forte fluorescence bleue un peu rougeâtre
a ₁		CH ₃	H	p-benzyl-oximino- propiophénone	"
a ₂			H	2-oximinoindanone-(1)	forte fluorescence bleue
a ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	2-oximinopentanone-(3)	forte fluorescence bleue légèrement rougeâtre
a ₄	C ₂ H ₅	CH ₃		2-oximinopentanone-(3)	"
a ₅		C ₂ H ₅	H	oximinobutyrophénone	forte fluorescence bleue un peu rougeâtre

Exemple a₆

On dissout 16,1 g de 3- $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ pyrazolyl-(1) $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ 4-éthyl-5-méthyl-v-triazolyl-(2) $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ -coumarine (cf. brevet belge N°726.619, exemple 1 d) dans 600 cm³ d'acide acétique glacial chaud et on le 5 traite avec 10 g de brome à environ 40°C. Après repos pendant 3 heures à 45-50°C, on chasse par distillation la moitié de l'acide acétique glacial sous pression réduite et on filtre les cristaux jaunes qui se séparent au refroidissement et on les recristallise dans du chlorobenzène. On obtient 18 g de 3- $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ 4-bromopyrazolyl-(1) $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ 4-éthyl-5-méthyl-v-triazolyl-(2) $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ -coumarine sous forme 10 de cristaux clairs verdâtres (P.F. 189-190°C) qui se dissolvent dans la diméthylformamide en donnant une forte fluorescence bleu rougeâtre.

Exemple a₇

15 De manière analogue on peut faire réagir de la 3- $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ pyrazolyl-(1) $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ 4-phényl-5-méthyl-v-triazolyl-(2) $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ -coumarine (cf. brevet belge N°726.619, exemple 1 a) avec du brome, dans de 18 l'acide acétique glacial, pour obtenir la 3- $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ 4-bromopyrazolyl-(1) $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ 4-phényl-5-méthyl-v-triazolyl-(1) $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ -coumarine qui, après 20 recristallisation à partir de diméthylformamide, se présente sous la forme d'aiguilles claires verdâtres et donne une forte fluorescence bleu rougeâtre en solution dans la diméthylformamide.

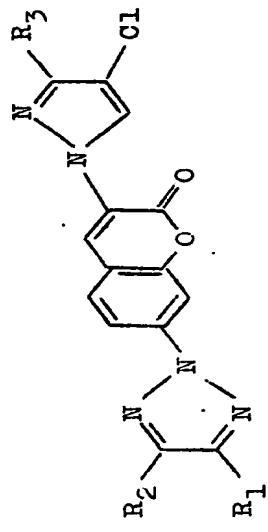
Exemple 2

a) On diazote 27 g de 7-amino-3- $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ chloropyrazolyl-(1) $\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{--}$ -coumarine dans un mélange de 300 cm³ d'acide acétique glacial et de 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré avec 7 g de nitrite de sodium dans 25 cm³ d'eau à 0 - 5°C. On verse goutte à goutte la suspension diazoïque résultante, à environ 10-15°C, dans une solution de 16 g de β -aminocinnamonnitrile dans 200 cm³ d'alcool à 80%, tout en maintenant constamment une valeur de pH de 5-6 par addition d'une solution aqueuse d'acétate de sodium. Au terme de la copulation on filtre le composé azoïque brun-orangé, on le lave à l'eau et on le sèche.

On agite 40 g du colorant azoïque ainsi obtenu dans 320 cm³ de pyridine et on ajoute graduellement 38 g d'acétate cuivrique à 50°C. On agite le mélange pendant 6 heures supplémentaires à 50°C et une heure à 75°C, ensuite on élimine sous vide

la plus grande partie de la pyridine et l'on traite le résidu avec 300 cm³ de méthanol aqueux à 60%. On filtre le précipité formé alors qu'il est encore chaud, on le sèche et on l'extract avec du chlorobenzène. Le produit brut qui subsiste après évaporation de 5 l'agent d'extraction est purifié par recristallisation à partir d'éther monométhyle de glycol et ensuite à partir de diméthylformamide. On filtre le produit cristallisé, on le lave avec du méthanol froid et on le sèche. On obtient 29,5 g de cristaux d'un blanc verdâtre de 3- --^{4} -chloropyrazolyl-(1)- --^{7} - --^{4} -phényl-5-10 cyano-v-triazolyl-(2)- --^{7} -coumarine et cette substance donne une solution incolore dans la diméthylformamide; cette solution a une fluorescence bleu rougeâtre par irradiation avec de la lumière ultraviolette de 350 m_u.

Les composés de chloropyrazolyl-v-triazolyl-coumarine 15 cités au tableau ci-dessous sont préparés de manière analogue à partir de 7-amino-3- --^{4} -chloropyrazolyl-(1)- --^{7} -coumarine (a - e) ou respectivement de 7-amino-3- --^{3} -phényl-4-chloropyrazolyl-(1)- --^{7} -coumarine (f).



N°	R ₁	R ₂	R ₃	préparée à partir de	couleur de la fluorescence	
					dans la DMF (350 m ^u)	
2b		COOH	H	β -aminocinnamonic acid, saponifié	fluorescence bleu-rougeâtre	
2c		COOC ₂ H ₅	H	β -aminocrotonate d'éthyle	"	
2d	CH ₃	COOC ₂ H ₅	H	β -aminocrotonate d'éthyle	fluorescence bleu-violet	
2e		CONH ₂	H	β -aminocinnamamide	fluorescence bleue	
2f	CH ₃	COOC ₂ H ₅		β -aminocrotonate d'éthyle	fluorescence bleue un peu rougeâtre	

Exemple 3

On introduit un tissu tissé en fibres de polyester, pour un rapport de bain de 1 : 40, dans un bain qui par litre contient 1,5 g d'oléyl-sulfonate de sodium, 0,75 g d'acide formique et 0,1 g 5 de 3- $\text{--}^{\text{C}}\text{H}_2\text{--}$ chloropyrazolyl-(1) $\text{--}^{\text{C}}\text{H}_2\text{--}$ 4-phényl-5-méthyl-v-triazolyl-(2) $\text{--}^{\text{C}}\text{H}_2\text{--}$ coumarine dont la préparation a été donnée à l'exemple 1. On chauffe le bain à l'ébullition en l'espace de 30 minutes et on le maintient à l'ébullition pendant environ 45 minutes, tout en remuant modérément le tissu. Ensuite on rince et on sèche le tissu. 10 Il possède alors un brillant remarquable et un puissant effet éclaircissant ayant une excellente solidité à la lumière, au lavage et au chlorite.

L'effet éclaircissant ainsi obtenu est plus fort et plus lumineux que l'effet éclaircissant obtenu de la même manière avec 15 la 3- $\text{--}^{\text{C}}\text{H}_2\text{--}$ pyrazolyl-(1) $\text{--}^{\text{C}}\text{H}_2\text{--}$ 7-naphto-triazolyl-coumarine qui s'en rapproche le plus, décrite dans le brevet belge N° 681.962, et il montre une plus grande stabilité aux agents de blanchiment contenant du chlore comparativement aux pyrazolyl-triazolyl-coumarines du brevet belge N° 726.619.

20 Exemple 4

On foularde un tissu en fibres de polyester avec un bain aqueux qui contient par litre 1 g à un des composés cités aux exemples 1 ou 2 et 3 g d'un agent dispersant du commerce à base d'éthers polyglycoliques d'alcools gras. On exprime ensuite le tissu 25 à un gain de poids de 100%, on le sèche ensuite et on le chauffe à 125°C pendant 30 minutes. Comparativement à la matière non traitée, le tissu traité de cette manière montre un effet éclaircissant lumineux puissant à grande solidité à la lumière, au traitement humide et au chlorite.

30 Exemple 5

On foularde un tissu en fibres de polyester avec un bain aqueux qui contient par litre 1 g d'un agent dispersant du commerce à base d'éthers polyglycoliques d'alcools gras, 1 g d'un agent mouillant du commerce à base d'acides alcoyl-naphtalène-sulfoniques, 35 4 g d'épaississant à l'alginate et une solution de 1 g d'un des composés cités aux exemple 1 ou 2, dans 20 g de triéthanolamine. On exprime ensuite le tissu à un gain de poids de 100%, on le sèche

ensuite, on le chauffe pendant 1 minute à 190°C et on le lave alors à chaud. Comparativement au tissu non traité, il montre un effet éclaircissant très puissant et brillant ayant une excellente solidité à la lumière, au lavage et au chlorite.

5 Par rapport aux phényl-triazolyl-coumarines qui s'en rapprochent le plus, décrites dans le brevet belge N°695.656, les pyrazolyl-triazolyl-coumarines conformes à l'invention montrent des effets éclaircissants plus forts et plus lumineux; par exemple la 3-4-chloropyrazolyl-(1)7-7-4-phényl- ou -4-p-chlorophényl-
10 5-méthyl-v-triazolyl-(2)7-coumarine (exemple 1 h ou 1 k) fournit ainsi des effets éclaircissants plus forts et plus brillants que ne le font les 3-phényl-7-4-phényl- ou -4-p-chlorophényl-5-
15 méthyl-v-triazolyl-(2)7-coumarines correspondantes (brevet belge N°695.656, exemple 1 c ou 1 d). Comparativement aux composés analogues de pyrazolyl-v-triazolylcoumarine du brevet belge N°726.619 (exemples 1 a ou 1 p), les présents composés de chloropyrazolyl-v-
triazolylcoumarine montrent une meilleure stabilité envers les agents de blanchiment contenant du chlore dans des conditions sévères.

20 Exemple 6

On mélange 6 kg de téraphthalate de diméthyle et 5 litres d'éthylène glycol avec 0,05% d'acétate de zinc et 0,03% (par rapport au téraphthalate de diméthyle) d'un des composés cités aux exemples 1 à 2 a, de formule I, dans un autoclave à agitation de 25 20 litres. On chauffe d'abord l'autoclave à 180°C tout en agitant. La transestérification commence à environ 150°C; le méthanol est éliminé par distillation.

Après 1 heure la température est portée à 200°C et après 45 minutes de plus à 220°C. Après un total de 2 3/4 heures, la 30 transestérification est achevée. La quantité totale de méthanol séparé est d'au moins 2,4 litres.

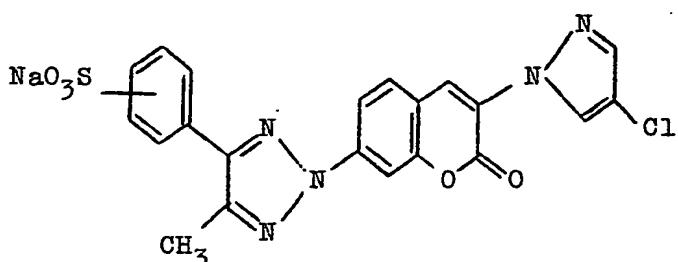
Le produit ainsi obtenu est transvasé sous azote dans un autoclave, chauffé à 275°C, en vue de la précondensation. Au cours de la précondensation l'excès de glycol passe directement à 35 travers un condenseur et il est recueilli. Après 45 minutes on applique d'abord un léger vide et celui-ci est intensifié jusqu'en-dessous de 1 mm. Hg en l'espace de 45 minutes supplémentaires. On

réduit la vitesse d'agitation. Après 2 1/2 heures la polycondensation est terminée. Le produit obtenu est ensuite filé de manière connue pour donner des filaments ayant un calibre final de 50-25 deniers. Les filaments obtenus montrent un excellent effet éclaircissant, présentant une très bonne solidité à la lumière au traitement au mouillé.

Exemple 7

On traite du filé de polyamide 6 pendant 30 minutes, pour un rapport de bain de 1 : 40, dans un bain aqueux à 80-90°C qui contient par litre 0,15 g de l'éclaircissant de formule :

15



et 2 g de chlorite de sodium. Après rinçage et séchage, le filé montre un effet éclaircissant très clair ayant une bonne solidité à la lumière.

L'éclaircissant utilisé est préparé comme suit : on maintient pendant 2 heures à 115°C tout en agitant 10 g de 3-[4-chloropyrazolyl-(1)]-7-7-[4-phenyl-5-méthyl-v-triazolyl-(2)]-coumarine (exemple 1) dans 85 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après refroidissement, on verse la charge dans 400 cm³ d'eau froide, on ajoute du chlorure de sodium jusqu'à précipitation complète et l'on filtre l'acide sulfonique qui se sépare. On agite le résidu de filtration avec 500 cm³ d'eau chaude et on neutralise avec une solution d'hydroxyde de sodium. On clarifie la solution chaude en utilisant du charbon adsorbant et on relargue le sulfonate de sodium en ajoutant du chlorure de sodium. On filtre le produit qui s'est séparé, on le lave avec une solution froide à 5% de chlorure de sodium et on le sèche. On obtient le sel sodique de 3-[4-chloropyrazolyl-(1)]-7-7-[4-sulfophényl-5-méthyl-v-triazolyl-(2)]-coumarine sous forme de poudre cristalline légèrement verdâtre (rendement 10,2 g) dont la solution incolore dans la diméthylformamide montre une forte fluorescence bleu violacé en lumière UV.

Exemple 8

On agite un tissu en fibres d'acétate de cellulose pendant 45 minutes, pour un rapport de bain de 1:40, dans un bain aqueux à 60°C qui contient par litre 1 g d'oléyl-sulfonate de sodium, 0,75 g d'acide formique et 0,1 g d'un des composés de formule (I) cités aux exemples 1 ou 2. Ensuite on rince et on sèche le tissu. Après ce traitement la matière montre un excellent effet éclaircissant.

Exemple 9

10 On incorpore 1 g d'un des composés cités à l'exemple 1 dans 1 kg de chlorure de polyvinyle plastifié opaque. La matière montre alors un excellent effet éclaircissant et une nuance blanche pure.

Exemple 10

15 On dissout 0,5 g d'un des composés cités aux exemples 1 et 2 dans 1 kg de vernis incolore de nitrocellulose ou d'acétate de cellulose. On étend ensuite le vernis en couche mince sur une base incolore. Après séchage la couche de vernis montre un excellent effet éclaircissant.

Exemple 11

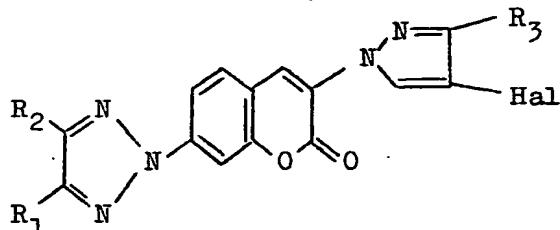
20 On traite 16,1 g de 3- \bigcup pyrazolyl-(1) \bigwedge -7- \bigcup 4-éthyl-5-méthyl-v-triazolyl-(2) \bigwedge -coumarine (cf. brevet belge N°726.619, exemple 1 d) dans 250 cm³ de dichloréthane goutte à goutte à 30-35°C avec 8 g de chlorure de sulfuryle tout en agitant. On agite ensuite le mélange pendant 3 heures de plus à 50-60°C, on chasse alors le solvant par distillation sous pression réduite et on recristallise le produit brut qui s'est séparé à partir de chlorobenzène en utilisant de la terre à foulon. On obtient 15 g de 3- \bigcup 4-chloropyrazolyl-(1) \bigwedge -7- \bigcup 4-éthyl-5-méthyl-v-triazolyl-(2) \bigwedge -coumarine (cf. exemple 1 b) sous forme de cristaux blancs à reflets verdâtres qui se dissolvent dans la diméthylformamide en donnant une forte fluorescence bleu rougeâtre.

25 Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemple(s) non limitatif(s) sans sortir du cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Composés de coumarine de formule :

5



10 dans laquelle

R₁ et R₂ représentent de l'hydrogène, des groupes alcoyle, cycloalcoyle, aralcoyle, aryle, nitrile, carboxyle, ester d'acide carboxylique ou amide d'acide carboxylique, ou forment ensemble un système nucléaire non aromatique à 5 ou 6 chainons,

15

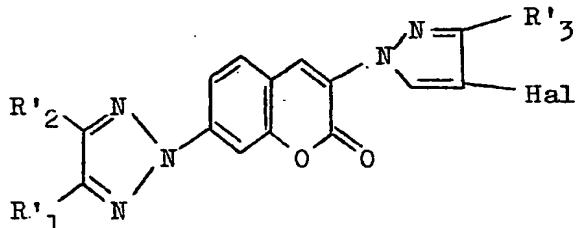
R₃ représente de l'hydrogène ou des radicaux alcoyle ou aryle et

Hal représente du brome ou de préférence du chlore.

20

2.- Composés de coumarine de formule :

25



dans laquelle

30

R'₁, R'₂ et R'₃ représentent de l'hydrogène, des radicaux alcoyle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, des groupes hydroxy, alcoxy, alcoylcarbonyloxy, carboxyle ou alcoxycarbonyle, ou des radicaux phényle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, nitrile, alcoyle, alcoxy, carboxyle, alcoxycarbonyle, alcoylsulfonyle, phényle, acide sulfonique, sulfonamide qui est éventuellement substitué par des radicaux alcoyle, ou des groupes ester d'acide sulfonique, et

35

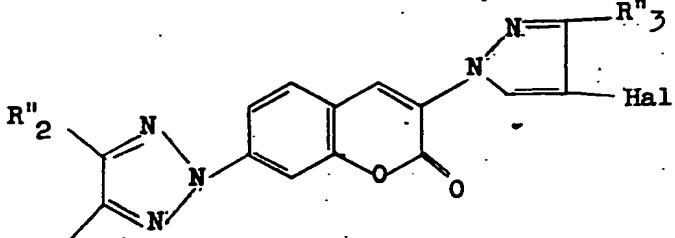
R'₁ et R'₂ représentent en outre des radicaux cyclohexyle, benzyle ou phényléthyle ou forment les chainons restants

d'un radical fusionné cyclohexyle ou cyclopentyle, où les radicaux alcoyle et les radicaux alcoxy contiennent de préférence 1 à 4 atomes de carbone et Hal représente du chlore.

5

3. Composés de coumarine de formule :

10



dans laquelle

15

R''2 représente un groupe nitrile, carboxyle, ester d'acide carboxylique ou carbonamide,

20

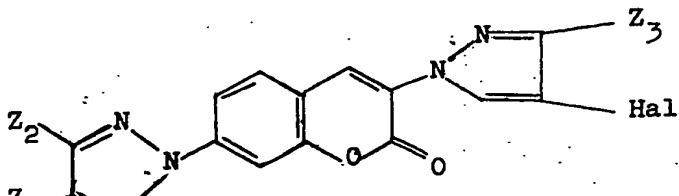
R''1 et R''3 représentent de l'hydrogène, des radicaux alcoyle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, des groupes hydroxy, alcoxy, alcoylcarbonyloxy, carboxyle ou alcoxycarbonyle, ou des radicaux phényle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, nitrile, alcoyle, alcoxy, carboxyle, alcoxycarbonyle, alcoylsulfonyle, phényle, acide sulfonique, sulfonamide qui est éventuellement substitué par des radicaux alcoyle, ou des groupes ester d'acide sulfonique, les radicaux alcoyle et alcoxy contenant de préférence 1 à 4 atomes de carbone, et

25

Hal représente du chlore.

4. Composés de coumarine de formule :

30



dans laquelle

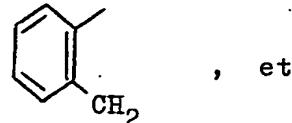
35

Z1 représente de l'hydrogène, des radicaux alcoyle en C1-C3, des radicaux phényle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, des groupes benzyle ou sulfoniques, des radicaux benzyle ou cyclohexyle.

5 z_2 représente de l'hydrogène, des radicaux alcoyle en C_1-C_4 , des radicaux phényle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, des groupes nitrile ou alcoyle, des radicaux carboxyle, nitrile, carbamoyle ou carbalcoxy,

5 z_3 représente de l'hydrogène, des radicaux alcoyle en C_1-C_4 ou le radical phényle,

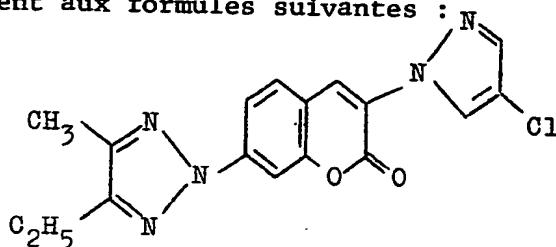
10 z_1 et z_2 représentent ensemble



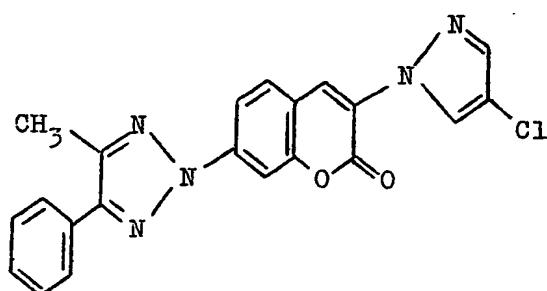
10 Hal représente du chlore.

5.- Nouveaux composés de coumarine caractérisés en ce qu'ils répondent aux formules suivantes :

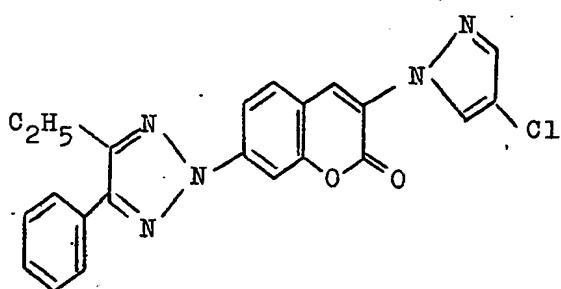
15



20



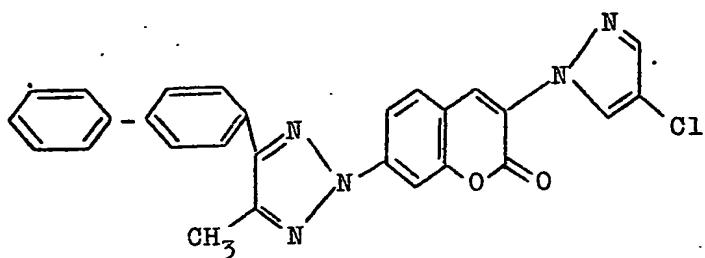
25



30

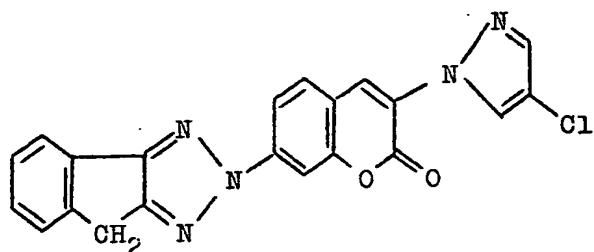
35

5



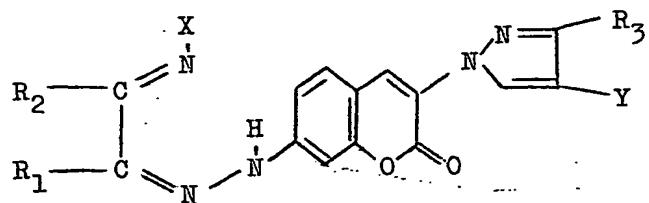
10

15



20

6.- Procédé de préparation de nouveaux composés de coumarine selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on cyclise des composés de coumarine de formule :

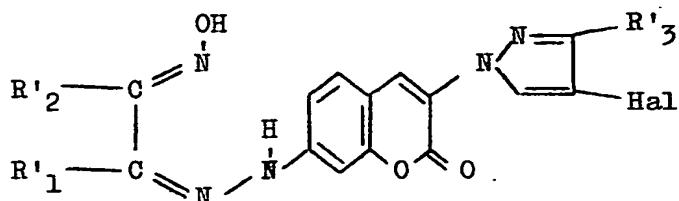


dans laquelle

25 R_1 , R_2 et R_3 ont la signification donnée plus haut,
 X représente de l'hydrogène ou un hydroxyle et
 Y représente du chlore, du brome ou de l'hydrogène,
avec élimination de HX , par traitement avec des agents déshydrogénants ou des agents déshydratants à des températures élevées -
30 éventuellement dans un solvant inerte - et en ce qu'ils sont ensuite chlorés ou bromés au cas où Y représente de l'hydrogène.

7.- Procédé de préparation de nouveaux composés de coumarine selon la revendication 2, caractérisé en ce que des composés de formule :

5



dans laquelle

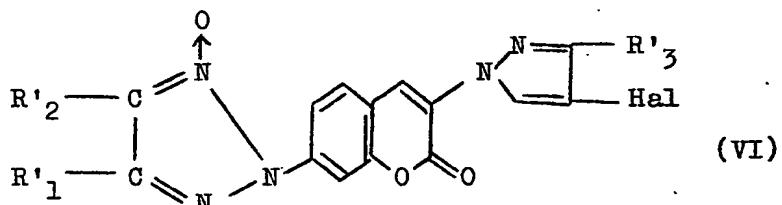
R'₁, R'₂ et R'₃ représentent de l'hydrogène, des radicaux alcoyle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, des groupes hydroxyle, alcoxy, alcoylcarbonyloxy, carboxyle ou alcoxycarbonyle ou des radicaux phényle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, nitrile, alcoyle, alcoxy, carboxyle, alcoxycarbonyle, alcoylsulfonyle, phényle, acide sulfonique, sulfonamide qui est éventuellement substitué par des radicaux alcoyle, ou des groupes ester d'acide sulfonique, et

R'₁ et R'₂ représentent en outre des radicaux cyclohexyle, benzyle ou phényléthyle ou forment les chaînons restants d'un radical fusionné cyclohexyle ou cyclopentyle, les radicaux alcoyle et alcoxy contenant de préférence 1 à 4 atomes de carbone et

Hal représente du chlore,

sont mis à réagir soit directement par traitement avec des agents déshydratants ou par l'action d'agents déshydrogénants, pour obtenir d'abord les triazol-N-oxydes correspondants de formule :

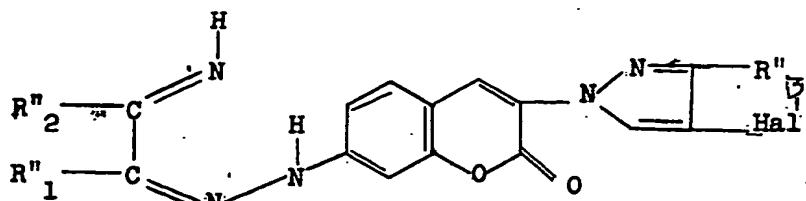
25



30 dans laquelle

R'₁, R'₂, R'₃ et Hal ont la signification donnée plus haut, et en ce qu'on réduit ceux-ci par la suite.

8.- Procédé de préparation de nouveaux composés de coumarine selon la revendication 3, caractérisé en ce que des composés de formule :



5 dans laquelle

R''₂ représente un groupe nitrile, carboxyle, ester d'acide carboxylique ou carbonamide,

10 R''₁ et R''₃ représentent de l'hydrogène, des radicaux alcoyle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, des groupes hydroxyle, alcoxy, alcoylcarbonyloxy, carboxyle ou alcoxycarbonyle, ou des radicaux phényle qui sont éventuellement substitués par de l'halogène, nitrile, alcoyle, alcoxy, carboxyle, alcoxycarbonyle, alcoylsulfonyle, phényle, 15 acide sulfonique, sulfonamide qui est éventuellement substituée par des radicaux alcoyle ou des groupes ester d'acide sulfonique, les radicaux alcoyle et alcoxy contenant de préférence 1 à 4 atomes de carbone, et

Hal représente du chlore,

20 sont soumis à une triazolation par traitement avec des agents déshydrogénants.

9. Procédé pour l'éclaircissement optique de matières organiques, caractérisé en ce qu'on utilise des composés de coumarine selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.

25 10. Matières organiques éclaircies avec les composés de coumarine selon l'une quelconque des revendication 1 à 5.